BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DER γ-KETONSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT VON

THEODOR HOFFMANN

AUS DÜSSELDORF.

BERLIN.

BUCHDRUCKEREI DER „POST", KAYSSLER & Co.

1890.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Die erst in neurer Zeit eingehender untersuchte Klasse der Ketonsäuren zeichnet sich durch eine hervorragende Reaktionsfähigkeit aus. Je nach der Stellung des Carbonyls zum Carboxyl unterscheidet man α- β- γ- u. s. w.-Ketonsäuren. Die α-Ketonsäuren der aliphatischen Reihe sind in Folge der Schwierigkeit ihrer Darstellung, beziehungsweise ihrer leichten Zersetzlichkeit, nur sehr wenig bekannt. In der Benzolreihe darf die Benzoylameisensäure als am genauesten untersucht angesehen werden. Charakteristisch für diese Säuren ist der Zerfall derselben beim Erhitzen in Aldehyd und Kohlensäure.

Von den β-Ketonsäuren ist zu erwähnen der Aether der Acetessigsäure und ihrer Homologen, die in der neuen synthetischen Chemie eine ausserordentliche Bedeutung erlangt haben durch ihre Fähigkeit, Metallverbindungen zu liefern, die mit halogensubstituirten organischen Verbindungen unter Abscheidung von Halogenmetall zu neuen complicirten Körpern zusammentreten.

Auch die γ-Ketonsäuren zeichnen sich durch eine nicht unerhebliche Reaktionsfähigkeit aus, und zwar ist der in diesen Substanzen enthaltene Atomcomplex $-CO-\underset{|}{CH}-\underset{|}{CH}-CO-$ der Träger dieser Eigenschaft. Durch die Untersuchungen über γ-Diketone ist die leichte Umwandlungsfähigkeit der obigen Atomgruppe zu ringförmigen Verbindungen bekannt geworden. Wenn auch die γ-Ketonsäuren bei weitem nicht mit derselben Leichtigkeit diese Umbildungen erleiden, so sind doch eine Reihe von Beispielen hiefür bekannt. Dass diese Beispiele nicht zahlreicher sind, liegt daran, dass von den γ-Ketonsäuren bis jetzt überhaupt nur eine verhältnismässig kleine Zahl dargestellt worden ist.

Die erste dieser Säuren ist die von Nöldeke[1]) dargestellte und nachher von M. Conrad[2]) näher untersuchte

γ-Acetopropionsäure:

$$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-COOH$$

Mit dieser hat sich als identisch erwiesen die Lävulinsäure, die v. Grote und B. Tollens[3]) durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf Zucker erhielten. Die Säure wurde dann später durch Behandlung von verschiedenen Kohlenhydraten, Dextrose, Traubenzucker und Milchzucker, mit Salzsäure dargestellt. Ausserdem haben C. Wehner und B. Tollens[4]) dieselbe aus Stärke, Sorbin, Salicin und Amygdalin gewonnen.

Entsprechend der Darstellungsweise der Acetopropionsäure von Conrad (s. o.) hat C. Bischoff[5]) zwei Homologe dieser Säure erhalten: a) die β-Acetoisobuttersäure oder die Methyllävulinsäure aus dem Methylacetsuccinsäureester:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH-CO-CH_3 \\ | \\ CH-CH_3 \\ | \\ CO-O-C_2H_5 \end{array} + 3\,KOH = \begin{array}{l} CH_2-CO-CH_3 \\ | \\ CH-CH_3 \\ | \\ COOK \end{array} + 2\,C_2H_5OH + K_2CO_3.$$

b) Die β-Acetobuttersäure oder β-Methyllävulinsäure aus dem α-Methylsuccinsäureester:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C(CH_3) \\ | \\ CO\,.\,CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO\,.\,C_2H_5 \end{array} + 3KOH = \begin{array}{l} CH(CH_3) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOK \end{array} + \begin{array}{l} CO-CH_3 \\ \\ \\ \\ \end{array} + K_2CO_3 + 2C_2H_5OH$$

---

[1]) Ann. 149, 224.
[2]) Ann. 188, 223.
[3]) Ann. 175, 181.
[4]) Ber. Chem. Ges. 19, 2414.
[5]) Ann. 206, 313.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Maleïnsäureanhydrid und Benzol gewann von Pechmann[1]) die Benzoylacrylsäure:

$$C_6H_5—CO—CH=CH—COOH.$$

Die β-Benzoylpropionsäure:

$$C_6H_5—CO—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

wird entweder nach von Pechmann[2]) durch Reduction der Benzoylacrylsäure oder nach Burker[3]) aus Bernsteinsäureanhydrid Benzol und Aluminiumchlorid erhalten.

Die Benzoylisobernsteinsäure:

$$C_6H_5—CO—CH_2—CH—(COOH)_2$$

wurde zuerst von Bischoff[4]) erhalten.

Später stellten Paal und Kues[5]) den Ester derselben aus Bromacetophenon und Natriummalonsäureester dar; die Säure selbst erhielten sie durch Verseifen des Esters durch alkoholische Kalilauge. Aus ihr lässt sich durch Kohlensäureabspaltung ebenfalls die β-Benzoylpropionsäure erhalten.

$$C_6H_5—CO—CH_2—\underset{\displaystyle COOH}{\underset{\backslash}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{/}{CH}}}} = CO_2 +$$

$$C_6H_5—CO—CH_2—CH_2—COOH.$$

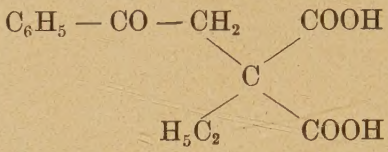
Durch Einwirkung von Natracetessigäther auf Phenylbromessigäther kam A. Weltner[6]) zum Phenylacetbernsteinsäureäthylester und von diesem durch Verseifen zur α-Phenyllävulinsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—COOH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3—CO—CH_2. \end{array}$$

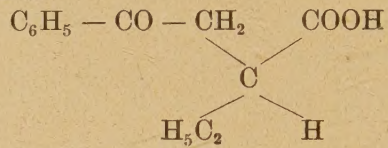
---

[1]) Ber. Chem. Ges. 15, 889.
[2]) Ber. Chem. Ges. 15, 889.
[3]) Ber. Chem. Ges. 14, 365.
[4]) Ber. Chem. Ges. 16, 1044.
[5]) Ber. Chem. Ges. 18, 3225.
[6]) Ber. Chem. Ges. 18, 790.

Paal und Dittrich[1]) stellten ausserdem noch durch Einwirkung von Bromacetophenon auf die Natriumverbindung des Aethylmalonsäurediäthylesters die β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäure dar:

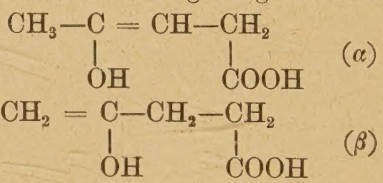


und aus dieser durch Kohlensäureabspaltung die β-Benzoyl-α-äthylpropionsäure:

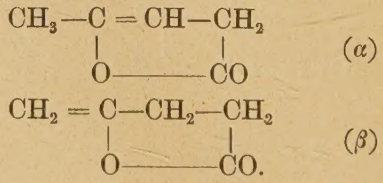


Diese Säuren liefern, wie erwähnt, bei geeigneter Behandlung fünfgliedrige, ringförmige Verbindungen. Der Ring besteht aus 4 Kohlenstoffatomen, das fünfte Glied ist entweder Sauerstoff, Schwefel oder die Imidgruppe NH. Als Beispiele seien angeführt:

Die Ueberführung der Lävulinsäure in α- und β-Angelicalacton nach Wolf[2]) bei sehr langsamem Erhitzen der Säure, wobei diese durch molekulare Umlagerung zuerst die Form:



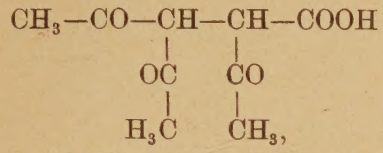
annimmt, aus der dann durch Wasseraustritt die entsprechenden Lactone entstehen.



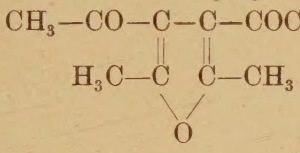
Diese Körper stellen ungesättigte Lactone vor.

[1]) Ber. Chem. Ges. 20, 3451.
[2]) Ann. 22, 249.

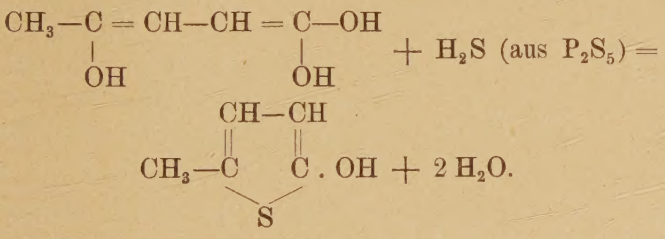
Die Ueberführung einer γ-Ketonsäure in ein Furfuranderivat ist bis jetzt erst in einem einzigen Falle gelungen. Magnanini[1]) erhielt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure eine Diacetyllävulinsäure:



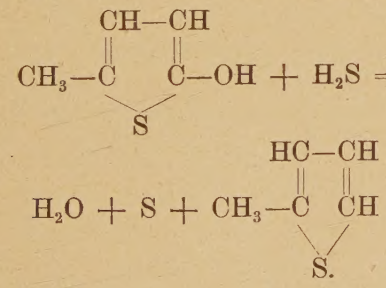
welche spontan unter Wasserabspaltung in die β-β-Dimethyl-α-acetylfurfuran-α-carbonsäure überging:



Leichter gelingt die Darstellung von Thiophenabkömmlingen durch Einwirkung der Sulfide des Phosphors auf obige Säuren. So erhielten Paal und Kues[2]) aus der Lävulinsäure Thiotenol und Thiotolen.

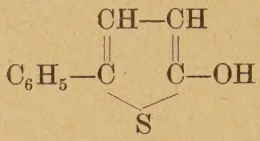


In Folge überschüssigen Schwefelwasserstoffs wird das entstandene Thiotenol teilweise in Thiotolen umgewandelt:

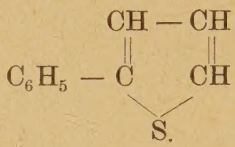


[1]) Ber. Chem. Ges. 21, 1523.
[2]) Ber. Chem. Ges. 19, 555.

Dem obigen Vorgange analog erhielten die beiden Chemiker aus Benzoylisobernsteinsäure und Benzoylpropionsäure das α-Phenyltiophen:

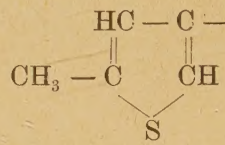


nebst Spuren des Phenylthienols:

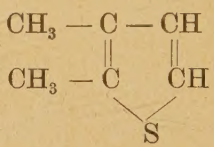


α-Methyllävulinsäure wurde von Zelinsky,[1]) β-Methyllävulinsäure von C. Paal und A. Püschel[2]) und gleichzeitig von Grünwald[3]) in entsprechende Thioxene übergeführt:

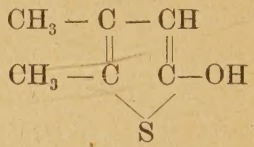
α)



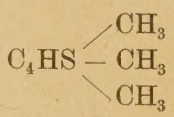
β) 1.2 Thioxen =



bezw. 1.2.4 Thioxenol =



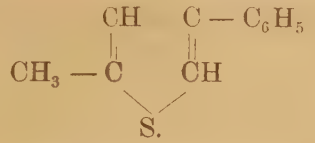
Aus α-Dimethyllävulinsäure stellte Zelinsky[4]) ein Trimethylthiophen dar:



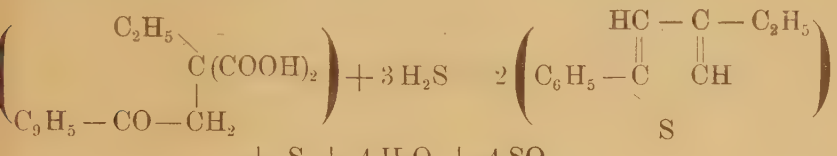
---

[1]) Ber. Chem. Ges. 20, 2017.
[2]) Ber. Chem. Ges. 20, 2557.
[3]) Ber. Chem. Ges. 20, 2585.
[4]) Ber. Chem. Ges. 20, 2025.

und aus α-Phenyllävulinsäure erhielten C. Paal und A. Püschel[1]): 1 . 3 — Phenylmethylthiophen (Phenylthiotolen).



Aus der Benzoyläthylisobernsteinsäure, einer erst in neuerer Zeit von C. Paal und A. Dittrich[2]) auf synthetischem Wege gewonnenen γ-Ketonsäure, konnten von den genannten Forschern bei der Behandlung mit Schwefelphosphor nur Spuren des Phenyläthylthiophens gewonnen werden:



Ueberhaupt sind die Ausbeuten an Thiophenkörpern aus den vorstehend erwähnten γ-Ketonsäuren sehr verschieden. Während die Säuren der Fettreihe leicht und glatt in die entsprechenden Thiophene und Thienole übergehen, gelingt dies bei den aromatischen Säuren bedeutend schwieriger, und lassen besonders die Ausbeuten sehr viel zu wünschen übrig. So entstanden, wie bereits bemerkt, aus der äthylirten Benzoylisobernsteinsäure nur mehr Spuren eines Thiophens.

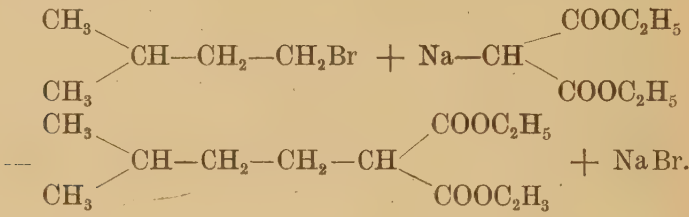
Bei der Einwirkung von Ammoniak auf γ-Ketonsäuren entstehen gewöhnlich bloss die normalen Amide, doch lässt sich theoretisch nicht bezweifeln, dass manche dieser Säuren unter den geeigneten Versuchsbedingungen Pyrrolderivate liefern müssen, ganz analog dem Vorgang bei der Thiophenbildung. Eine experimentelle Lösung dieser Frage scheint bis jetzt kaum angestellt worden zu sein. Nur eine Untersuchung von Weltner[3]) ist zu erwähnen, welcher durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenylacetbernsteinsäureäther zu Körpern ge-

[1]) Ber. Chem. Ges. 20, 2557.
[2]) Ber. Chem. Ges. 21, 3451.
[3]) Ber. Chem. Ges. 18, 793.

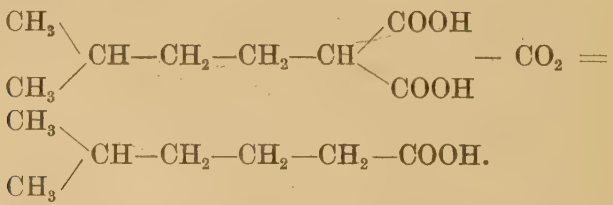
langte, die aller Wahrscheinlichkeit nach pyrrolartige Struktur besitzen. Ein eingehenderes Studium dieser Verbindungen ist aber bis jetzt noch nicht erfolgt.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. C. Paal habe ich nun versucht nach der allgemeinen Methode zu γ-Ketonsäuren von höherem Molekulargewicht, als die bisher bekannten, zu gelangen, und war mein Bestreben hauptsächlich darauf gerichtet, eine Benzoylbernsteinsäure und eine Benzoylpropionsäure darzustellen, in welchen ein Wasserstoffatom des zum Carboxyl in α-Stellung befindlichen Kohlenstoffs durch die Isoamylgruppe ersetzt ist.

Zu diesem Zwecke musste zuerst der z. Z. noch unbekannte Isoamylmalonsäureester bereitet werden. Ich stellte denselben nach der Bischoff-Conrad'schen[1]) Methode aus Natriummalonsäureester und Isoamylbromid dar. Die Umsetzung verläuft ziemlich glatt:



Durch Verseifung geht der Ester in die Isoamylmalonsäure über, die beim Erhitzen durch Kohlensäureabspaltung eine Heptylsäure liefert:

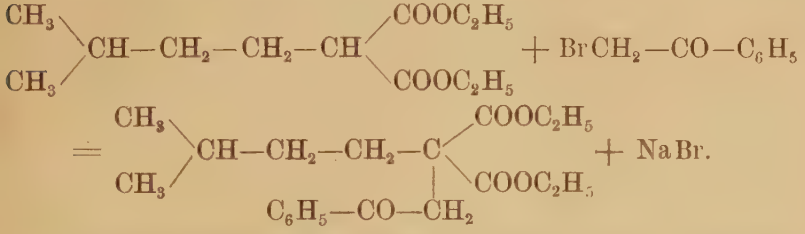


Eine Säure, die wahrscheinlich identisch ist mit dieser Isoamylessigsäure, erhielten Frankland und Duppa[2]) durch Einwirkung von Natrium und Isoamyljodid auf Essigäther. Da die Einwirkung des Natrium auf Essigäther zum Natracetessig-

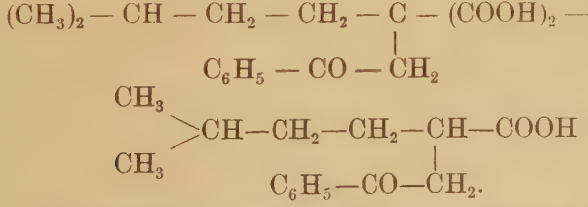
[1]) Ann. 204,134.
[2]) Ann. 138,338.

äther führt, mit welchem sich dann das Isoamyljodid umsetzen konnte, wobei Isoamylacetessigäther entsteht, der bei der Verseifung Isoamylessigsäure liefern musste, so dürfen wohl mit Recht die nach zwei verschiedenen Methoden dargestellten Säuren als identisch angesehen werden. Leider sind die Angaben der beiden Forscher über ihre Säure so äusserst dürftig, dass eine vergleichende Untersuchung hinsichtlich der Eigenschaften der beiden Säuren nicht angestellt werden konnte.

Der Isoamylmalonsäureäther geht bei der Behandlung mit metallischem Natrium in Natriumisoamylmalonsäureäther über. Lässt man auf diese Verbindung Bromacetophenon (Phenacylbromid) einwirken, so setzen sich die beiden Substanzen unter Abscheidung von NaBr und Bildung von Phenacylisoamylmalonsäureäther nach folgender Gleichung um:



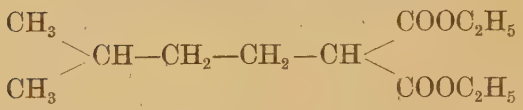
Durch Verseifung dieses Esters erhielt ich die gewünschte Phenacylisoamylmalonsäure, die beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Phenacylisoamylessigsäure überging.



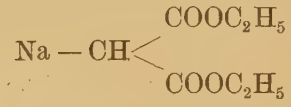
Alle Versuche, diese beiden neuen γ-Ketonsäuren in die entsprechenden Tiophene umzuwandeln, scheiterten gänzlich. Es wird dadurch die oben erwähnte Annahme bestätigt, dass die Reaktionsfähigkeit der γ-Ketonsäuren mit steigendem Molekulargewicht fortwährend abnimmt.

Experimenteller Teil.

Isoamylmalonsäurediäthylester.



Zu der berechneten Menge Natriumalkoholat wird nach dem Erkalten Malonsäureäthylester zugesetzt. Es entsteht fast sofort ein weisser Krystallbrei von Natriummalonsäureester:



Nachdem die bestimmte Menge Isoamylbromid zugefügt, wird am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis die Reaktion vollendet ist, was man daraus erkennt, dass die alkalische Reaktion ganz oder doch grösstenteils in die neutrale übergegangen ist. Gewöhnlich ist dies nach $2-2\,^1/_4$ Stunden der Fall. Alsdann wird die Hälfte des Alkohols am abwärts gerichteten Kühler abdestillirt, mit viel Wasser, am besten gleich in einem grossen Scheidetrichter, verdünnt und mit Aether mindestens zwei Mal extrahiert. Die abgehobene ätherische Lösung wird mit kohlensaurem Kali getrocknet und dann der Aether abdestilliert. Das hierbei zurückbleibende hellgelbe Oel, das grösstenteils aus dem gewünschten Ester besteht, wird der fraktionirten Destillation unterworfen, unter Anwendung eines mit Glasperlen gefüllten Kugelaufsatzes. Im Anfang geht hierbei noch unzersetztes Isoamylbromid über, das man an seinem hässlichen Geruch leicht erkennen kann; dann steigt das Thermometer ziemlich gleichmässig bis 235°. Die Fraktion von 235—245° wird für sich aufgefangen und nochmals fraktionirt, wobei es sich zeigt, dass die Hauptmenge bei 240—242°

übergeht. Die in geringer Menge auftretenden höhersiedenden Produkte wurden nicht weiter untersucht.

Der Isoamylmalonsäurediäthylester ist ein wasserhelles, ziemlich leicht bewegliches Oel, von angenehmem fruchtähnlichen Geruch, unlöslich in Wasser, dagegen mischbar mit allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute beträgt nicht ganz $^2/_3$ der theoretischen.

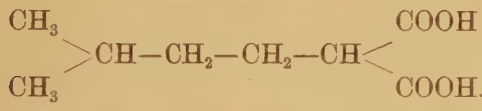
Die Analyse ergab:

0.2265 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.521 g CO_2 und 0.197 g H_2O.

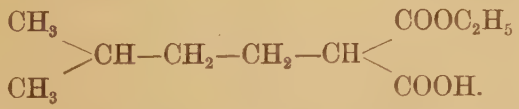
Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_4$:
62,73 % C	62,61 % C
9,66 % H	9,56 % H.

Der Ester wurde auch auf einem anderen Wege, nämlich durch Esterificirung der Säure erhalten (s. u.).

Isoamylmalonsäure.



Der Isoamylmalonsäureester wurde zuerst mit alkoholischem Kali verseift; die Masse erstarrte zu einem weissen Krystallbrei, der in wenig Wasser aufgenommen, angesäuert und mit Aether extrahiert wurde. Es blieb nach dem Abdampfen des Aethers ein wasserhelles Oel, das auch im Vacuum nicht erstarrte. Dasselbe spaltete beim Erhitzen Kohlensäure ab und ging dabei in den weiter unten zu beschreibenden Isoamylessigsäureäthyläther über. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass in dem Oel die wahrscheinlich noch nicht ganz reine Isoamylmalonestersäure vorlag:



Eine vollständigere Verseifung wurde dadurch erzielt, dass man mit concentrirtem wässrigem Alkali arbeitete (die doppelte Menge des theoretisch notwendigen Kali wurde angewandt). Der

Kolbeninhalt erstarrt nach 2—3stündigem Erhitzen am Rückflusskühler. Der Krystallbrei wird in Wasser gelöst, angesäuert, mit Aether extrahiert und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende schwach gefärbte Oel erstarrt im Vacuum zu einer gelben Krystallmasse, die auf dem Thonteller bald schneeweiss wird. Die so erhaltene Isoamylmalonsäure ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigäther und heissem Benzol, sehr schwer aber löst sie sich in Ligroin. Aus wenig Benzol bei Zugabe von etwas Ligroin, fällt sie als feine seidenglänzende, sternförmig-gruppierte Nädelchen aus. Die Ausbeute ist eine befriedigende. Der Schmelzpunkt ist bei 93 °.

Die Analyse ergab:

0,2205 g Substanz gaben 0,444 g CO_2 und 0,167 g H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$:
54,92 % C	55,18 % C
8,41 % H	8,04 % H.

Der Isoamylmalonsäurediäthylester wurde wie bereits oben angedeutet auch noch durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die concentrierte alkoholische Lösung der Säure erhalten. Nachdem keine Salzsäure mehr absorbirt wurde, wurde mit Wasser stark verdünnt, mit Aether extrahirt und das Lösungsmittel nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abgedampft. Das zurückbleibende Oel zeigte sich als vollkommen identisch mit dem bereits oben beschriebenen Amylmalonsäureester. Beide sind wasserhelle Oele und haben denselben Siedepunkt; nur ist der Geruch des auf dem letztern Wege erhaltenen etwas kräftiger und angenehmer.

Die Analyse ergab:

0,187 g Substanz gaben 0,4295 g CO_2 und 0,1595 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_4$:
62,64 % C	62,61 % C
9,48 % H	9,56 % H.

Die Salze der Isoamylmalonsäure sind nur schwer krystallisirt zu erhalten.

Ammoniumsalz.

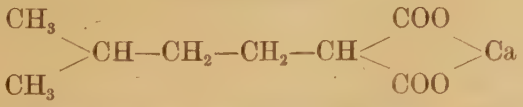
Dampft man eine mit Ammoniak versetzte wässrige Lösung der Isoamylmalonsäure ein, so scheiden sich bei geeigneter Concentration kleine, weisse, zu Kugeln gruppirte Nadeln aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich das Salz als Warzen, die aus zugespitzten kleinen Prismen zusammengesetzt waren.

Natriumsalz.

Dasselbe wurde durch Neutralisation einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Natrium erhalten, und konnte nur schwer in den krystallinischen Zustand übergeführt werden. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich als weisse amorphe Masse ab, die in Alkohol unlöslich ist. Versetzt man die wässrige Lösung mit überschüssigem Alkohol, so erhält man nach längerm Stehen die Substanz in undeutlich ausgebildeten Krystallen.

Die wässrige Lösung giebt mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum feste, auch in heissem Wasser unlösliche dichte Niederschläge, mit Eisenchlorid eine rotbraune, mit Kupfersulfat eine blaugrüne, mit Silbernitrat eine weisse, ziemlich lichtbeständige Fällung.

Calciumsalz:



Weisses, anscheinend amorphes Pulver. Es wurde dargestellt durch Fällung des in Wasser gelösten Natriumsalzes mit Chlorcalcium. Dasselbe ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser.

Die Analyse ergab:

0,769 g Substanz ergaben 0,206 g CaO = 0,147 g Ca.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}O_4Ca$:
19,11 % Ca	18,91 % Ca.

Bariumsalz.

Dasselbe wurde dargestellt wie das vorhergehende und zeigt dieselben Eigenschaften.

Silbersalz:

$(CH_3)_2 - CH - CH_2 - CH_2 - CH - (COOAg)_2$.

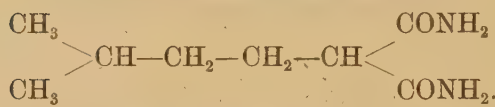
Auf demselben Wege wie die vorhergehenden Salze dargestellt, wurde es als weisses, ziemlich schweres Pulver erhalten, das sich erst nach längerem Stehen im Licht schwärzt. Auch dieses Salz scheint nur in amorphem Zustande zu existiren.

Die Analyse ergab:

0,777 g Substanz enthielten 0,430 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}O_4Ag_2$:
55,34 % Ag.	55,67 % Ag.

Diamid der Isoamylmalonsäure:



entsteht durch mehrstündiges Erhitzen des Esters mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf ungefähr 150° (in der Kälte war eine Einwirkung des Ammoniaks nicht bemerkbar). Zuerst erhält man es als ein amorphes Pulver, das in Aether garnicht, in Benzol schwer, in heissem Alkohol aber sehr leicht löslich ist. Aus letzterm umkrystallisirt fällt es als feine, äusserst kleine Nadeln aus, die auf dem Thonteller getrocknet eine filzige, schneeweisse, seideglänzende Masse bilden. Lässt man eine sehr stark verdünnte Lösung des Amids in Alkohol langsam verdunsten, so erhält man weisse, centimeterlange Nadeln.

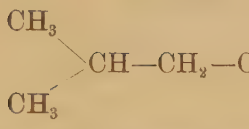
Der Schmelzpunkt ist 210°.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.236 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 742 mm und einer Temperatur von 17° 33,5 cc Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{16}O_2N_2$:
16,08 % N	16,27 % N.

Isoamylessigsäure.



Erhitzt man die Isoamylmalonsäure in einem Fraktionskölbchen, so schmilzt dieselbe bei ungefähr 93° zu einem gelben Oel, das bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in die Isoamylessigsäure übergeht. Sie destillirt zwischen 208—210° und ist ein wasserhelles, leicht bewegliches Oel, das einen stechenden widerlichen Geruch hat. Die Ausbeute ist quantitativ. In Wasser ist die Säure unlöslich:

Die Analyse ergab:

0,264 g Substanz gaben 0,6247 g CO_2 und 0,256 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{14}O_2$:
64,51 % C	64,61 % C
10,79 % H	10,76 % H

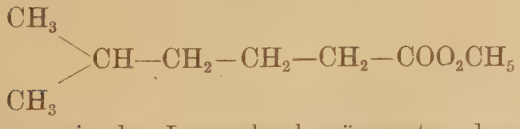
Die Untersuchung des spezifischen Gewichts der Säure ergab, dass dasselbe = 0,912242 ist.

Temperatur = 19°
Pygnometer + Luft = 8,240 g
„ + Wasser = 18.2335 g
„ + Säure = 17,3565 g
Wasser = 9,9935 g; Säure = 9,1165 g;

$$\text{sp. g.} = \frac{9{,}1165}{9{,}9935} = 0{,}912242.$$

Optisch ist die Isoamylessigsäure inactiv.

Isoamylessigsäureäthylester.



wurde ebenso wie der Isoamylmalonsäureester durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die concentrirte alkoholische Lösung der Säure erhalten. Auch er ist ein wasserhelles Oel von sehr angenehmem Fruchtgeruch. Der Siedepunkt ist bei 177°.

Die Verbrennung ergab:

0.2565 g Substanz gaben 0,6405 g CO_2 und 0.271 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{18}O_2$:
68,11 % C	68,35 % C
11,78 % H	11,39 % H.

Auch die Salze der Isoamylessigsäure lassen sich nur sehr schwer krystallinisch darstellen.

Näher untersucht wurde nur das

Calciumsalz der Isoamylessigsäure:

$(C_7H_{13}O_2)_2$ Ca.

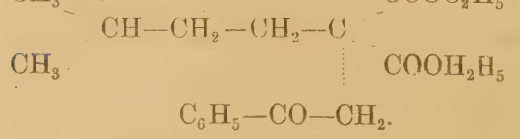
Dasselbe wurde erhalten, indem man reines Calciumcarbonat mit der Säure und wenig Wasser längere Zeit am Rückflusskühler kocht, vom überschüssigen Calciumcarbonat abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eindampft. Bei genügender Concentration bilden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit dichte krystallinische Häutchen, die jedesmal abgenommen werden müssen, um ein weiteres Eindampfen zu ermöglichen. Das so erhaltene Salz ist, auf Thonteller getrocknet, ein schneeweisses krystallinisches Pulver, das sich in Wasser nur sehr schwer auflöst.

Die Analyse ergab:

0.57 g Substanz gaben 0.1055 g CaO = 0,07535 g Ca.

Gefunden:	Berechnet für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$:
13,21 % Ca.	13,42 % Ca.

Phenacylisoamylmalonsäurediäthylester:



Isoamylmalonsäurediäthylester wurde in absolutem Aether (etwa 1 Teil Ester und 3 Teile Aether) gelöst, und hierzu Natriumdraht in der berechneten Menge zugegeben. Die Reaktion ist anfangs sehr heftig, so dass es notwendig ist, unter guter Abkühlung am Rückflusskühler zu arbeiten. Nachdem dann die Heftigkeit der Reaktion nachgelassen, wird am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis alles Natriummetall verschwunden ist. Nach dem Erkalten fügt man, gleichfalls unter guter Abkühlung, die berechnete Menge Bromacetophenon hinzu. Sobald die Reaktion, die auch hierbei anfangs sehr heftig ist, nachgelassen hat, wird noch etwa zehn Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die braune, durch das ausgeschiedene Bromnatrium trübe Masse wird in viel Wasser gegossen. Das sich abscheidende, auf dem Wasser schwimmende, tief braune Oel in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet, und das Lösungsmittel abdestillirt. Das zurückbleibende braune Oel, zum grössten Teil Phenacylisoamylmalonsäurediäthylester, wurde nicht wie der oben beschriebene Isoamylmalonsäureester zur Reinigung der fraktionirten Destillation unterworfen, da zu befürchten war, dass derselbe nicht unzersetzt übergehen würde. Auch der Versuch, den Ester durch Destillation unter vermindertem Druck rein zu erhalten, misslang, wie aus den unten angeführten Analysen ersichtlich ist. Bei einem Vacuum von 16—17 mm ging nach mehrmaligem Destilliren zwischen 150 und 160° ein gelbes Oel über, das einen nicht unangenehmen fruchtartigen Geruch hatte.

Die Analysen ergaben:

I. 0,2025 g Substanz gaben 0,4705 g CO_2 und 0,176 g H_2O.
II. 0,1855 g Substanz gaben 0,432 g CO_2 und 0,165 g H_2O.

Gefunden:

I.	II.
63,36 % C	63,51 % C
9,65 % H	9,88 % H.

Berechnet für $C_{20}H_{28}O_5$:

68,96 % C
8,04 % H.

Phenacylisoamylmalonsäure:

$$(CH_3)_2—CH—CH_2—CH_2—C(COOH)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5—CO—CH_2$$

Der Phenacylisoamylmalonsäureester wurde mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge etwa 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Eigentümlich ist hierbei der Umstand, dass, obwohl stets mit denselben Gewichtsverhältnissen und auf ganz dieselbe Art gearbeitet wurde, die Verseifungsmasse manchmal zu einem grobkörnigen, krystallinischen Brei erstarrte, manchmal aber ganz flüssig blieb. Der erstere Fall ist natürlich der angenehmere. Man verfährt dann so, dass man den Brei, der durch die Mutterlauge schmutzig braun aussieht, auf dem Trichter vermittels der Saugpumpe gehörig absaugen lässt und zuerst mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, nachher mit Aether allein wäscht. Hierdurch erhält man das Kalisalz der Säure fast schneeweiss. Dasselbe wird in viel Wasser gelöst und die freie Säure aus der Lösung durch Ansäuren mit Salzsäure gefällt. Nach dem Absaugen der flockig ausgeschiedenen Masse wird dieselbe auf dem Thonteller getrocknet. Man erhält so die Säure als ein weisses, krystallinisches, sehr leichtes Pulver. Aus Alkohol umkrystallisirt, fällt sie in feinen, weissen, seideglänzenden Nädelchen aus. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man sie als fast durchsichtige, weisse Platten und Prismen von ziemlicher Stärke.

Für den andern Fall, dass nämlich die Verseifungsmasse flüssig bleibt, wie auch bei der Weiterverarbeitung der im ersten Falle erhaltenen Mutterlauge hat sich folgendes Verfahren als am geeignetsten erwiesen:

Zuerst wird die braune Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt, dann auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sämmtlicher Aether und Alkohol abgedampft ist. Hierbei scheidet sich schon eine beträchtliche Menge eines dunkelbraunen, klebrigen, schwer flüssigen Oeles ab, das nach längerm Stehen harzig oder fast ganz fest wird, das aber nicht eingehender untersucht wurde. Noch mehr von diesem Oel scheidet sich ab, wenn nach dem Erkalten Kohlensäure in die Flüssigkeit geleitet wird. Nach un-

gefähr einer Stunde hat sich hierbei auf dem Boden des Becherglases eine ziemlich dicke Schicht dieses Oeles abgesetzt, während die übrige Flüssigkeit bedeutend heller, manchmal sogar nur noch wenig gelb gefärbt und klar geworden ist. Nach dem Filtriren wird dann die Säure vermittels verdünnter Schwefelsäure gefällt. Hierbei erhält man sie aber nicht wie oben als schneeweisses krystallinisches Pulver, sondern als eine zusammengeballte, weissgelbe, klebrige Masse. Diese wird nach dem Trocknen auf Thontellern mit Benzol tüchtig geschüttelt. Auf diese Weise geht das klebrige Oel in Lösung, während die Säure selbst, die in Benzol schwer löslich ist, als weisses Pulver zurückbleibt.

Die Phenacylisoamylmalonsäure ist in Alkoholäther und Essigäther leicht, in Benzol schwer, in Wasser und Ligroïn garnicht löslich. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhält man lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 160°. Dieselben halten hartnäckig Wasser zurück, das auch beim vorsichtigen Trocknen nicht ganz entweicht. Erhitzt man die Säure höher, so läuft man Gefahr, dass die Säure unter Kohlensäureabspaltung Zersetzung erleidet. In Folge dieses Wassergehaltes ergaben die Analysen stets zu hohen Wasserstoff und zu geringen Kohlenstoffgehalt.

Die Verbrennungen ergaben:

I. 0,269 g Substanz gaben 0,631 g CO_2 und 0,178 g H_2O.
II. 0,261 g Substanz gaben 0,619 g CO_2 und 0,170 g H_2O.
III. 0,232 g Substanz gaben 0,5535 g CO_2 und 0,148 g H_2O.

Gefunden:

I.	II.	III.
63,96 % C	64,69 % C	65,06 % C
7,35 % H	7,24 % H	7,08 % H

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_5$:

65,75 % C
6,84 % H

Rein und frei von Wasser konnte die Säure erst dadurch erhalten werden, dass man wasserfreie Lösungsmittel anwendete. Die wasserhaltige Säure wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Benzol versetzt. Die so erhaltenen weissen Nadeln zeigten den schon früher

angegebenen Schmelzpunkt und lieferten bei der Analyse richtige Werte.

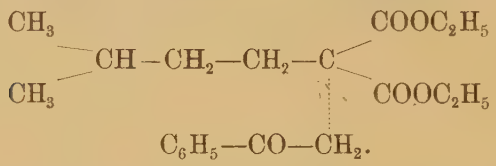
Die Verbrennung ergab:

0,1365 g Substanz gaben 0,328 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_5$:
65,52% C	65.75% C
7,12% H	6,84% H.

Die Ausbeuten an Säure sind leider sehr ungenügend. Es wurde selten mehr als 20—30% der theoretischen Menge erhalten.

Phenacylisoamylmalonsäuredläthylester:



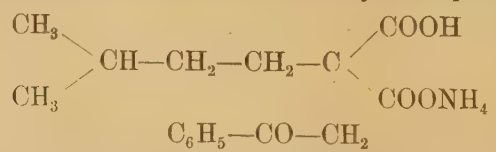
Da es mir, wie bereits oben erwähnt, nicht gelungen war, aus dem Einwirkungsprodukt von Phenacylbromid auf Natriummalonsäureäther den Ester der γ-Ketonsäure in analysenreinem Zustande zu isoliren, ging ich zur Darstellung desselben von der freien Phenacylisoamylmalonsäure aus. Dieselbe wurde in bekannter Weise durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in ihre alkoholische Lösung esterificirt. Der erhaltene Ester wurde ohne weiteres analysirt.

Die Verbrennung ergab:

0.283 g Substanz gaben 0.7105 g CO_2 und 0,210 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{28}O_5$:
68,47% C	68,96% C
8,25% H	8,05% H.

Das saure Ammoniumsalz der Phenacylisoamylmalonsäure:



entsteht, wenn man eine mit Ammoniak übersättigte, wässrige

Lösung der Säure auf dem Wasserbade zur Krystallisation eindampft. Es scheidet sich hierbei in krystallinischen Krusten ab, die, getrocknet, ein aus feinen Nadeln bestehendes, weisses Pulver darstellen, vom Schmelzpunkt 165 und mässiger Löslichkeit in kaltem Wasser.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,176 g Substanz gaben bei 19° und 735 mm 7,0 cc N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{23}O_5N$:
4,42 % N	4,39 % N.

Versuche zur Darstellung von Thiophenderivaten der Phenacylisoamylmalonsäure.

Zur Synthese von Thiophenderivaten aus Körpern, die die γ-Diketongruppe enthalten, dienen gewöhnlich Phosphortrisulfid und Phosphorpentasulfid, welche mit den betreffenden Substanzen in trockenem Zustande gemischt, beim Erhitzen auf höhere Temperatur tiophenbildend einwirken. Ich habe daher diese beiden Phosphorsulfide auf die γ-Ketonsäure reagiren lassen, entweder dadurch, dass ich ein Gemisch der Componenten im zugeschmolzenen Rohr auf Temperaturen über 100° erhitzte, oder es versuchte, durch Destillation des Gemisches aus kleinen Retorten das zu erwartende Phenylamylthiophen zu isoliren. Leider schlugen diese Versuche sämmtlich fehl; jedesmal trat eine totale Zerstörung der Ketonsäure ein unter Bildung von übelriechenden geschwefelten Produkten, die aber keine Thiophenkörper darstellten, wie der negative Ausfall der so charakteristischen Thiophenreaktionen bewies.

Ich versuchte daher noch eine andere Methode. Wie Paal und Tafel[1]) vor längerer Zeit gezeigt haben, liefert auch die Schleimsäure, mit den Sulfiden des Phosphors erhitzt, kein Tiophen, wohl aber reagirt sie ziemlich glatt mit Schwefelbaryum bei höherer Temperatur. Nach der Vorschrift der vorstehend ge-

---

[1]) Ber. Chem. Ges. 18, 456.

nannten Chemiker erhitzte ich ein inniges Gemisch der Phenacylisoamylmalonsäure mit überschüssigem Schwefelbaryum im geschlossenen Rohr 5—6 Stunden lang auf 200°. Der Röhreninhalt wurde hierauf in derselben Weise, wie bei der Schleimsäure angegeben worden, verarbeitet. Aber wieder mit negativem Resultat.

Man darf somit wohl als sicher festgestellt erachten, dass die Phenacylisoamylmalonsäure mit Hülfe der heutigen Methoden nicht in ein Thiophenderivat überführbar ist.

Reduction der Phenacylisoamylmalonsäure.

I. Durch Zinkstaub.

Die Säure wurde mit überschüssigem Zinkstaub in einer am offenen Ende knieförmig gebogenen Röhre im Verbrennungsofen erhitzt. Hierbei entstehen schwere Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einem braunen Oel verdichten. Bei der Destillation dieses Oeles ging fast gleichmässig von 130 — 270° ein schon bedeutend helleres und leichtflüssigeres Oel über. Von diesem wurden bei einer nochmaligen Destillation die Fraktionen zwischen 150—200° und 230—260° aufgefangen und diese analysiert.

Die Verbrennungen ergaben;

1. von der Fraktion 150—200° ergaben 0,1215 g Substanz 0,388 g CO_2 und 0,113 g H_2O.

   Gefunden:

   87,09 % C

   10,33 % H.

2. von der Fraktion 230—260° ergaben 0,154 g Substanz 0,486 g CO_2 und 0,143 g H_2O.

   Gefunden:

   86,07 % C

   10,31 % H.

Aus den Analysen geht hervor, dass die Substanz noch sauerstoffhaltig war.

Um den offenbar der Hauptmenge nach vorhandenen Kohlenwasserstoff von den sauerstoffhaltigen Beimengungen zu trennen, wurde die Flüssigkeit längere Zeit mit metallischem Natrium

gekocht. Hierbei verharzte ein nicht unbeträchtlicher Teil der Substanz. Nach beendeter Einwirkung unterwarf ich das unverharzte Oel der fraktionirten Destillation. Es zeigte sich, dass jetzt die Hauptmenge bei 245 bis 255° überging. bei einer nochmaligen Destillation wurde die Fraktion von 245 bis 255° gesondert aufgefangen. Zu einer genaueren Fraktionirung reichte die vorhandene Quantität nicht mehr aus.

Die Verbrennung ergab:

0,153 g Substanz gaben 0,4975 g CO_2 und 0,1535 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{22}$:
88,68 % C	C = 88,42 %
11.15 % H	H = 11.58 %
99,83 % C + H.	100,00 %.

Aus dieser Analyse geht hervor, dass hier ein Kohlenwasserstoff vorliegt. von der Zusammensetzung eines Octylbenzols. wie ein solches ja auch von vornherein zu erwarten war. Demselben muss die Formel:

$$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH = (CH_3)_2$$

zukommen. Es ist somit isomer mit dem kürzlich von Schweinitz[1]) dargestellten normalen Octylbenzol. Die Entstehung des neuen Kohlenwasserstoffs kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$C_6H_5 — CO — CH_2 — C(COOH)(COOH) — C_5H_{11} + 2H_2 =$$
$$2CO_2 + H_2O + C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2—C_5H_{11}.$$

Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist, wie gewöhnlich bei solchen Operationen, eine geringe.

Das Isooctylbenzol ist eine farblose schwachblau fluorescirende Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

II. Reduction durch Natriumamalgam.

Es liess sich von vornherein annehmen, dass die Phenacylisoamylmalonsäure durch Zufuhr von Wasserstoff in eine γ-Hydroxysäure übergehen würde. Diese Säuren bilden nun, wie

[1]) Ber. Chem. Ges. 19, 641.

durch die Untersuchungen von Fittig und andern Forschern gezeigt worden ist, leicht Lactone und war in vorliegendem Falle die Entstehung einer γ-Phenyl-α-amylcarbobutyrolactonsäure zu erwarten:

$$C_6H_5-CO-CH_2-C(COOH)(COOH)-C_5H_{11} + H_2 =$$
$$C_6H_5-CHOH-CH_2-C(COOH)(COOH)-C_5H_{11}.$$

Die so durch Reduktion entstandene Hydroxysäure muss als β-Phenyl-β-oxy-α-isoamyläthylmalonsäure bezeichnet werden.

Diesen Körper habe ich in der That erhalten. Derselbe geht jedoch keineswegs spontan in eine Lactonsäure über. Die Lactonbildung tritt erst beim Erhitzen ein, wobei nicht nur Wasser, sondern auch Kohlensäure abgespalten wird, indem sich γ-Phenyl-α-amylbutyrolacton bildet. Letztere Substanz in vollkommen reinem Zustand zu erhalten, ist mir nicht gelungen.

Zur Darstellung der Hydroxysäure wurde die Ketondicarbonsäure in stark verdünntem Alkohol gelöst und unter häufigem Umschütteln portionsweise 4 procentiges Natriumamalgam im Ueberschuss eingetragen. Die alkalisch gewordene Lösung machte ich von Zeit zu Zeit durch Schwefelsäure schwach sauer. Nach ungefähr 10- bis 12 stündiger Einwirkung goss ich die alkoholische Lösung vom ausgeschiedenen Quecksilber ab. Durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der grösste Teil des Alkohols entfernt, hierauf stark angesäuert und mehrmals mit Aether extrahirt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach Verdünnung des Aethers die neue Hydroxysäure in Form eines fast farblosen dickflüssigen Oeles, das nach längerm Stehen im Vacuumexsikator sich in eine gummiartige Masse umwandelte.

Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sowie in wässrigen ätzenden und kohlensauren Alkalien. Es ist mir nicht gelungen, dieselbe in eine krystallinische Form überzuführen. Die Analyse ergab Zahlen, die keinen Zweifel darüber lassen, dass hier in der That die gesuchte γ-Hydroxysäure vorliegt, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, da

eine Reinigung der Säure durch Krystallisation oder Destillation nicht ausführbar war.

Die Analyse ergab:

0,226 g Substanz gaben 0,5335 g CO_2 und 0,166 g H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_5$:
64,38 % C	65,30 % C
8,16 % H	7,48 % H.

Erhitzt man die Säure, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure ein bei sehr hoher Temperatur siedendes Oel, das der Hauptmenge nach aus γ-Phenyl-α-isoamylbutyrolacton besteht:

$$C_6H_5-CHOH-CH_2-C(COOH)(COOH)-C_5H_{11} = H_2O + CO_2 + C_6H_5-CH(O-CO)-CH_2-CH(C_5H_{11})$$

Die Analyse ergab einen um ungefähr 2 % zu hohen Kohlenstoffgehalt; das deutet darauf hin, dass die Substanz, die mir nur in geringer Menge zur Verfügung stand, neben dem Lacton noch eine andere kohlenstoffreichere Verbindung, wahrscheinlich einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, enthielt, der vielleicht aus dem Lacton durch Austritt eines weitern Moleküls Kohlensäure entstanden war. Das Oel destillirt unter einem Druck von 30 mm Hg bei ungefähr 240° über. Es löst sich nur schwierig und langsam in wässrigem Alkali. An eine weitere Reinigung konnte wegen der geringen Menge an Substanz nicht gedacht werden.

Die Analyse ergab:

0,226 g Substanz gaben 0,660 g CO_2 und 0,1855 g H_2O.

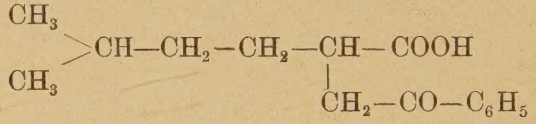
Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2$:
79,65 % C	77,59 % C
9,12 % H	8,62 % H.

Versuch mit Phosphorpentachlorid.

Phenacylisoamylmalonsäure wurde in einem kleinen Kolben mit Phosphorpentachlorid im Ueberschuss am Steigerohr etwa 2 Stunden erhitzt. Der Inhalt des Kölbchens färbte sich intensiv

grün und erstarrte unter Entweichen von Salzsäuredämpfen, nachdem er in eine Schaale gegossen worden war. Nach längerm Stehen wurde der feuchte Brei auf dem Thonteller getrocknet, wobei sich ein hellgrünes Pulver bildete. Dieses gab in Alkohol gelöst nach Verdunsten des letztern im Vacuumexsikator eine gelbe krystallinische Masse, die in Aether, Chloroform, Eisessig und Alkohol ziemlich leicht, in Benzol fast gar nicht, und in Ligroïn absolut nicht löslich war. In Alkohol, unter Zusatz von wenig Benzol gelöst, blieben nach dem Verdunsten der Lösungsmittel haarfeine gelbe Krystallnadeln, die sich als chlorfrei erwiesen. Der Schmelzpunkt dieser Nadeln war bei 149—150°. Es war somit nichts anderes als regenerirte Phenacylisoamylmalonsäure.

Phenacylisoamylessigsäure:



Die Phenacylisoamylmalonsäure spaltet, wie bereits vorstehend bemerkt, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure ab und es entsteht die Phenacylisoamylessigsäure. Macht man diesen Versuch in einem Fraktionskölbchen, so tritt nach dem Schmelzen der Malonsäure eine heftige Kohlensäureentwicklung ein, dann geht allmälig die betreffende Essigsäure als farbloses Oel über, das bald zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroïn, gar nicht in Wasser. Aus verdünntem Alkohol und Ligroïn umkrystallisirt, bildet sie weisse, glänzende Blättchen, die bei 103° schmelzen.

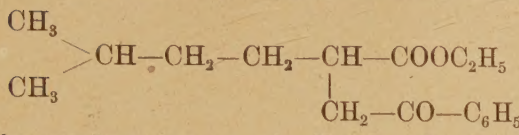
Die Umsetzung aus der Malonsäure in die Essigsäure geht, so zu sagen, quantitativ vor sich.

Die Analyse ergab:

0,204 g Substanz gaben 0,549 g CO_2 und 0,1455 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_3$:
73,39% C	72,85% C
7,92% H	8,06% H.

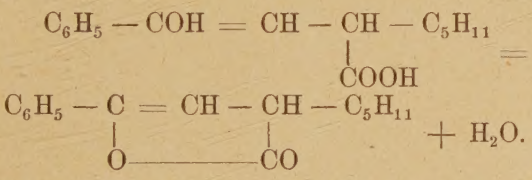
Phenacylisoamylessigsäureäthylester.



Derselbe wurde genau so, wie die oben beschriebenen Ester aus der freien Säure dargestellt. Dieselbe wurde in bekannter Weise durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in ihre alkoholische Lösung esterificirt. Auch dieser Ester ist ein wasserhelles sehr angenehm riechendes Oel, das bei ungefähr 235° siedet.

γ-Phyenyl-α-isoamylbutenyllacton:

Die Phenacylisoamylessigsäure verwandelt sich bei längerm Sieden oder nach mehrmaliger Destillation in ein gelbliches zwischen 310 und 320° siedendes Oel, das wahrscheinlich analog dem Angelicalacton aus Lävulinsäure (L. Wolff c. l.) entstanden ist:



Auch dieser Körper zeigte, wie das oben beschriebene γ-Phenyl-α-isoamylbutyrolacton, einen zu hohen Kohlenstoffgehalt. Demnach war auch hier vermuthlich ein Kohlenwasserstoff nebenher entstanden. Leider konnte ich das Lacton nicht eingehender untersuchen, da die mir zur Verfügung stehende Menge des Materials eine zu geringe war.

Die Analysen ergaben:

I. 0,238 g Substanz gaben 0,7037 g CO_2 und 0,187 g H_2O.

II. 0,257 g Substanz gaben 0,760 g CO_2 und 0,194 g H_2O.

Gefunden:

I.	II.
80,62% C	80,65% C
8,72% H	8,38% H.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2$:

78,69% C

7,87% H.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Erlangen auf Veranlassung und unter persönlicher Leitung des Herrn Privatdocenten Dr. C. Paal unternommen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Otto Fischer, sowie Herrn Dr. C. Paal für die Unterstützung und Teilnahme, die sie stets meinen Arbeiten schenkten, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.